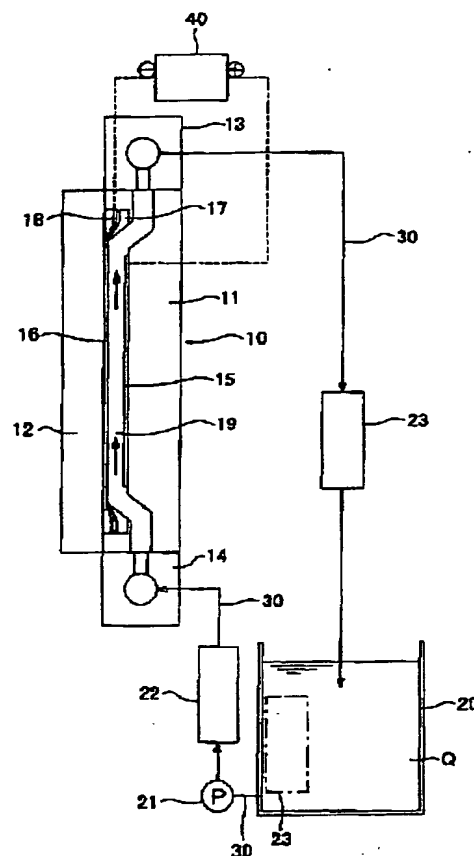


Patent Abstracts of Japan

TITLE : ELECTROPLATING METHOD AND
ELECTROPLATING DEVICE



SOLUTION: An electroplating film is formed on a plating substrate with micropores and/or microgrooves formed on the surface. In this case, a primary plating film is formed in a plating soln. at 5-15°C, and then a secondary plating film is formed in the plating soln. at 25±2°C. Accordingly, a plating tank 10, a plating soln. circulating tank 20 and a plating soln. circulating pipeline 30 are provided, a cooler 22 for cooling the plating soln. is furnished to the circulating pipeline 30 between the plating soln. circulating tank 20 and plating tank 10, and a heater 23 for heating the plating soln. is provided to the circulating pipeline 30 between the tanks 10 and 20 or directly in the circulating tank 20.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-129490
(P2000-129490A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000. 5. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 5 D	7/12	C 2 5 D	4 K 0 2 3
	3/38		4 K 0 2 4
	5/18		4 M 1 0 4
	17/00		C
	21/02		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-299862

(22) 出願日 平成10年10月21日 (1998. 10. 21)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 本郷 明久

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 小樽 直明

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(74) 代理人 100087066

弁理士 熊谷 隆 (外1名)

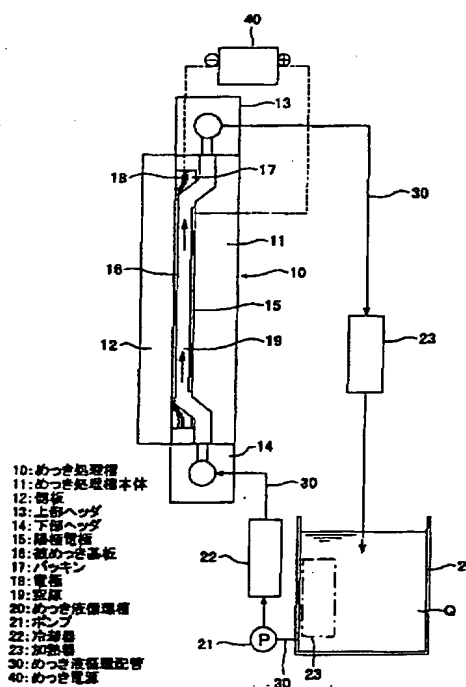
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解めっき方法及び電解めっき装置

(57) 【要約】

【課題】 下地としてのシード層の膜厚に依存することが少ない均一電着性の良いプロセス条件で初期めっき膜の形成を行い、均一な初期めっき膜形成後に、通常のめっき条件に戻して二次めっき膜を形成して穴埋めめっきを行う電解めっき方法及び電解めっき装置を提供すること。

【解決手段】 表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、液温5℃乃至15℃のめっき液中で初期めっき膜を形成し、その後液温25±2℃のめっき液中で二次めっき膜を形成する。そのため、めっき処理槽10、めっき液循環槽20及びめっき液循環配管30を具備し、めっき液循環槽20からめっき処理槽10へのめっき液循環配管30途中にめっき液を冷却する冷却器22を配置すると共に、めっき処理槽10からめっき液循環槽20へのめっき液循環配管30の途中又はめっき液循環槽20内にめっき液を加熱する加熱器23を設けた。



本発明に係る電解めっき装置の構成

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、

液温5乃至15℃のめっき液中で初期めっき膜を形成し、その後液温25±2℃のめっき液中で二次めっき膜を形成することを特徴とする電解めっき方法。

【請求項2】 めっき処理槽、めっき液循環槽及びめっき液循環配管を具備し、該めっき液循環配管を通して該めっき処理槽とめっき液循環槽の間にめっき液を循環させ、該めっき処理槽で電解めっきを行う電解めっき装置において、

前記めっき液循環槽から前記めっき処理槽への循環配管途中にめっき液を冷却する冷却器を配置すると共に、前記めっき処理槽から前記めっき液循環槽への循環配管途中又は前記めっき液循環槽内にめっき液を加熱する加熱器を設けたことを特徴とする電解めっき装置。

【請求項3】 表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、

ON期間が0.1乃至10ms、OFF期間が1乃至50msで且つON期間の電流密度が4乃至20A/dm²のパルス電流を通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする電解めっき方法。

【請求項4】 表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、

0.1乃至10ms期間の電流密度が4乃至20A/dm²で、それに続く1乃至50ms期間の電流密度が0.1乃至2A/dm²のダブルパルス電流を通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする電解めっき方法。

【請求項5】 表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、

電流密度が4乃至20A/dm²の直流電流を0.1乃至5s通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は表面に微細穴や微細溝が形成された半導体ウエハ等の被めっき基板上にCu等の金属めっき膜を形成する電解めっき方法及び電解めっき装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 表面に微細穴や微細溝が形成された半導

体ウエハ等の被めっき基板の微細穴や微細溝にCuめっきを施す場合、下地として形成されているCuのシード層を形成し、該シード層の上にCuのめっき膜を形成する方法が採用されている。従来この下地としてのシード層はスパッタ又はCVDで形成していた。

【0003】 上記のようにシード層をスパッタ又はCVDで形成した場合、アスペクト比が大きい穴の場合、図1に示すように、微細穴1の底に近い部分のシード層2の膜厚は被めっき基板平面部の膜厚の1/10又はそれ以下になる場合がある。例えば図示するように、被めっき基板面のCuのシード層の膜厚が100nmであると微細穴1の膜厚の薄い部分は10nm又はそれ以下にもなる。なお、図中、3はバリア層である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このようにシード層2の膜厚が不均一な状態でCuめっきを行うと、シード層2が極端に薄い部分に電流が流れにくい、電析反応が起きず、結果として微細穴1の中にボイド（空孔）が発生してしまう。電流密度を上げることで、いままで電析しなかった個所でもより大きな電流が流れ、上記ボイドの発生を減少させることができるが、電流密度を上げると、図2に示すように、微細穴1の入口部分に厚いめっき膜4が形成される傾向にある。

【0005】 本発明は上述の点に鑑みてなされたもので、下地としてのシード層2の膜厚に依存することが少ない均一電着性の良いプロセス条件で初期めっき膜の形成を行い、均一な初期膜形成後に、通常のめっき条件に戻して二次めっき膜を形成して穴埋めめっきを行う電解めっき方法及び電解めっき装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため請求項1に記載の発明は、表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、液温5℃乃至15℃のめっき液中で初期めっき膜を形成し、その後液温25℃±2℃のめっき液中で二次めっき膜を形成することを特徴とする。

【0007】 硫酸銅めっき液の成分として例えば、

CuSO ₄ ・5H ₂ O	75g/l
H ₂ SO ₄	180g/l
Cl ⁻	60mg/l
添加剤	5ml/l

を考えた場合、Cuイオンの拡散による移動速度は液温10℃では液温25℃より約10%減少する。従って、めっき液の温度を低温にすることにより、濃度境界層を厚くし、陰極で分極を大きくする。また、添加剤の吸着作用は温度の影響を受けにくいので、低温で不活発なCuイオンの動きに比較して、添加剤の活発さは相対的に高くなる。以上の要因によって、均一電着性のよいめ

きが可能となる。

【0008】従って、上記のように初期めっき膜の形成を低いめっき液温度（5乃至15℃）で行い、二次めっき膜の形成を通常のめっき液温度（25±2℃）で行うことにより、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0009】また、請求項2に記載の発明は、めっき処理槽、めっき液循環槽及びめっき液循環配管を具備し、該めっき液循環配管を通して該めっき処理槽とめっき液循環槽の間にめっき液を循環させ、該めっき処理槽で電解めっきを行う電解めっき装置において、めっき液循環槽からめっき処理槽への循環配管途中にめっき液を冷却する冷却器を配置すると共に、めっき処理槽からめっき液循環槽への循環配管途中又はめっき液循環槽内にめっき液を加熱する加熱器を設けたことを特徴とする。

【0010】電解めっき装置に上記構成を採用することにより、初期めっき膜の形成を低いめっき液温で行い、二次めっき膜の形成を通常のめっき液温で行い、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めるめっき工程を容易に実施することができる。

【0011】また、請求項3に記載の発明は、表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、ON期間が0.1乃至10ms、OFF期間が1乃至50msで且つON期間の電流密度が4乃至20A/dm²のバルス電流を通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする。

【0012】上記のように初期めっき膜の形成を電流密度の高い（4乃至20A/dm²）のバルス電流で行うことにより、シード層の薄い部分にも電析させることができる。また、バルス電流であるため、例えばCuイオン等の金属イオンの拡散律速が緩和され、均一電着性が良くなると共に、電流密度もDC電源よりも高い値がとれる。そして二次めっき膜の形成を低い電流密度で行うことにより、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0013】また、請求項4に記載の発明は、表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、0.1乃至10ms期間の電流密度が4乃至20A/dm²で、それに続く1乃至50ms期間の電流密度が0.1乃至2A/dm²のダブルバルス電流を通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする。

【0014】上記のように初期めっき膜の形成を電流密度の高い（4乃至20A/dm²）期間と低い（0.1乃至2A/dm²）期間からなるダブルバルス電流を通

電して行い、その後電流密度の低い（0.5乃至5A/dm²）直流電流を通電して二次めっき膜を形成することにより、請求項3に記載の発明と同様、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0015】また、請求項5に記載の発明は、表面に微細穴及び／微細溝が形成された被めっき基板上に電解めっきによりめっき膜を形成する電解めっき方法において、電流密度が4乃至20A/dm²の直流電流を0.1乃至5s通電して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成することを特徴とする。

【0016】上記のように初期めっき膜の形成を電流密度の高い（4乃至20A/dm²）直流電流を短時間（0.1乃至5s）通電して行うので、いままで電析しなかったシード層の薄い部分でもより大きな電流が流れるため、この部分にも十分な膜厚の初期めっき膜が形成でき、その後二次めっき膜の形成により、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態例を図面に基づいて説明する。図3は本発明に係る電解めっき装置の構成を示す図である。電解めっき装置はめっき処理槽10とめっき液循環槽20及びめっき液循環配管30を具備し、ポンプ21によりめっき液循環配管30を通してめっき処理槽10とめっき液循環槽20の間にめっき液を循環させるようになっている。

【0018】めっき液循環槽20からめっき処理槽10へのめっき液循環配管30の途中にめっき液を冷却する冷却器22を配置すると共に、めっき処理槽10からめっき液循環槽20へのめっき液循環配管30の途中にめっき液を加熱する加熱器23を配置している。なお、加熱器23はめっき液循環槽20の内部に配置してもよい。

【0019】めっき処理槽10はめっき処理槽本体11と側板12を具備し、めっき処理槽本体11と側板12の間にはめっき液Qを通す空隙19が形成されている。また、めっき処理槽本体11と側板12の対向面にはそれぞれ陽極電極15、被めっき基板16が配置されている。また、めっき処理槽本体11の上下には上部ヘッダ13と下部ヘッダ14が取り付けられており、ポンプ21によりめっき液循環槽20からのめっき液Qは下部ヘッダ14に供給され、空隙19、上部ヘッダ13を通過してめっき液循環槽20に戻るようになっている。なお、めっき処理槽10の詳細な構成は特願平10-100084号の明細書及び図面に詳細に開示されているのでここではその詳細な説明は省略する。

【0020】また、被めっき基板16の導電部の表面には電極18が当接すると共に被めっき基板16の表面に

はパッキン17が当接し、めっき液Qがパッキン17の裏面に進入し、電極18が該めっき液Qに曝されないようにしている。また、めっき電源40の陰極側と電極18が電氣的に接続され、陽極側と陽極電極15とが電氣的に接続され、めっき電流は陽極電極15から空隙19のめっき液Qを通して被めっき基板16のシード層に流れるようになっていいる。

【0021】上記構成の電解めっき装置において、被めっき基板16の表面には微細な穴や溝が形成されて、その表面には図1に示すようにシード層2が形成されている。めっき電源40から陽極電極15と被めっき基板16の間にめっき電流を通電させてめっき処理を行うが、該めっき処理は初期めっき膜形成過程と二次めっき膜形成過程で行う。

【0022】初期めっき膜形成過程はポンプ21で送られてくるめっき液Qを冷却器22で液温5℃乃至15℃に冷却し、めっき処理槽10の空隙19に供給しながら行う。めっき処理槽10を通過した後のめっき液Qは加熱器23で液温25℃±2℃に加熱される。初期めっき膜の形成後の二次めっき膜形成過程は、冷却器22による冷却を停止し、めっき液循環槽20からの液温25℃±2℃のめっき液をめっき処理槽10の空隙19に供給しながら行う。

【0023】ここで用いるめっき液Qには硫酸銅めっき液を用い、その成分例は、

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75 g/l
H_2SO_4	180 g/l
Cl^-	60 mg/l
添加剤	5 ml/l

である。

【0024】均一電着性のよい電解めっきを行うためには、陰極で分極を大きくすることが必要である。陰分極を上昇させる要因は、銅イオン濃度、電流密度、液温等であるが、一般に電流密度が低いと陰分極が大きくなる。前述のようにCuイオンの拡散による移動は液温10℃では液温25℃より約10%減少するので、液温度が低下するほど陰分極は大きくなると考えられる。

【0025】従って、初期めっき膜をこのように液温が低いめっき液で行うことにより、濃度境界層を厚くし、陰極での分極を大きくすることができる。更に、Cuイオンの液中拡散が低温で不活発になるのに対して、添加剤(有機高分子物質)の吸着作用は温度の影響を受けにくい(近藤精一、他2名「吸着の化学」(丸善)P. 141)ので、Cuイオンに対して相対的に添加剤の作用が強くなる。その結果、均一電着性のよい電解めっきが可能となる。即ち、図4に示すように被めっき基板の微細穴1に均一電着性のよい初期めっき膜5が形成される。

【0026】上記のように均一な膜厚の初期めっき膜5上に、液温25±2℃(通常の温度)で二次めっき膜を

形成して微細穴1や微細溝の充填を行うのでボイドが発生することがない。

【0027】上記微細穴1や微細溝内にボイドを発生させることなく、めっきで埋めるためには初期めっき膜の膜厚が均一であることが要求されるが、この膜厚は20～30nmであればよい。そこでこのような膜厚の初期めっき膜を形成するために、図5に示すようにめっき電流として、ON期間が0.1乃至10ms、OFF期間が1乃至50msで且つON期間の電流密度が4乃至20A/dm²のパルス電流を通電することにより、膜厚の均一な初期めっき膜を形成することができる。

【0028】上記のようにパルス電流を通電することにより、ON期間の被めっき基板の微細穴内の銅イオンの濃度勾配は図7(a)になるが、OFF期間で図7(b)に示すようになる。即ち、ON期間には微細穴1の底部の銅イオン濃度は低くなるが、OFF期間には底部の銅イオンも回復し、平面部と等しくなる。従って、上記のようなパルス電流で電解めっきを行うことにより、微細穴1の内壁面にも均一な膜厚のめっき膜が形成できる。

【0029】上記例では初期めっき膜の形成に、ON・OFFの電流パルスを通電したが、ON・OFFパルスに限定されるものではなく、図6に示すように、0.1乃至10ms期間の電流密度が4乃至20A/dm²で1乃至50ms期間の電流密度が0.1乃至2A/dm²のダブルパルス電流を通電するようにしてもよい。

【0030】上記被めっき基板16の上面に初期めっき膜の形成後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成し、微細穴1や微細溝の充填を行う。

【0031】現在膜厚1000nmのCuめっきを形成するのに、電流密度1A/dm²で約300sを要するが、上記初期めっき膜は20～30nmの厚さがあれば、その後二次めっき膜形成に支障がないため、直流電源で高電流密度で初期めっき膜を形成するならば、例えば電流密度を10A/dm²とすれば、1s未満で良いことになる。

【0032】そこで、図3に示す構成のめっき装置において、めっき電源40から、電流密度が4乃至10A/dm²の直流電流を0.1乃至5s通電して被めっき基板16の上面に初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通電して二次めっき膜を形成するようにしてもよい。

【0033】なお、上記実施形態例では硫酸銅めっき液を用いて、Cuめっきで被めっき基板16の表面に形成された微細穴や微細溝を埋める場合を例に説明したが、これに限定されるものではなく、本発明は他の高導電性の金属のめっき処理で被めっき基板の微細穴や微細溝を埋める場合にも適用できる。

【0034】

【発明の効果】以上、説明したように請求項1に記載の発明によれば、液温5℃乃至15℃のめっき液中で初期めっき膜を形成し、その後液温25±2℃のめっき液中で二次めっき膜を形成するので、初期めっき膜の形成が二次めっき膜形成時より、Cuイオンの拡散による移動が小さい状態で行われることになる。また、添加剤の吸着作用は低温のときはCuイオンの不活発な動きに比較して相対的に活発になる。それによって、濃度境界層を厚くし、陰極での分極を大きくすることができるので、均一電着性のよい初期めっき膜の形成が可能になる。更にその後形成する二次めっき膜で被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドの発生なく、埋めることができる。

【0035】また、請求項2に記載の発明によれば、めっき液循環槽からめっき処理槽への循環配管途中にめっき液を冷却する冷却器を配置すると共に、めっき処理槽からめっき液循環槽への循環配管途中又はめっき液循環槽内にめっき液を加熱する加熱器を設けたので、請求項1に記載のめっき方法を容易に実施できる。

【0036】また、請求項3に記載の発明は、ON期間が0.1乃至10ms、OFF期間が1乃至50msで且つON期間の電流密度が4乃至20A/dm²のパルス電流を通电して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通电して二次めっき膜を形成するので、初期めっき膜の形成が電流密度の高いパルス電流で行われることとなり、シード層の薄い部分にも電析させることができる。また、パルス電流であるため、例えばCuイオン等の金属イオンの拡散層が緩和され、均一電着性が良くなると共に、電流密度もDC電源よりも高い値がとれる。そして二次めっき膜の形成を低い電流密度で行うことにより、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0037】また、請求項4に記載の発明によれば、0.1乃至10ms期間の電流密度が4乃至20A/dm²で1乃至50ms期間の電流密度が0.1乃至2A/dm²のダブルパルス電流を通电して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通电して二次めっき膜を形成するので、上記請求項3に記載の発明と同様、被めっき基板の微細穴や微細溝をボイドが発生することなく、めっき膜で埋めることができる。

【0038】また、請求項5に記載の発明は、電流密度が4乃至20A/dm²の直流電流を0.1乃至5s通电して初期めっき膜を形成した後、電流密度0.5乃至5A/dm²の直流電流を通电して二次めっき膜を形成

する。即ち、初期めっき膜の形成を電流密度の高い直流電流を短時間通电して行うので、いままて電析しなかったシード層の薄い部分でもより大きな電流が流れるため均一性の良い初期めっき膜が形成でき、被めっき基板の微細穴や微細溝内にボイドを発生させることなく、これをめっき膜で埋めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】被めっき基板の微細穴に形成されたシード層の状態を示す断面図である。

【図2】被めっき基板の微細穴に形成されたシード層上にめっき膜を形成する状態を示す断面図である。

【図3】本発明に係る電解めっき装置の構成を示す図である。

【図4】本発明の電解めっき方法で被めっき基板の微細穴に初期めっき膜を形成した状態を示す断面図である。

【図5】本発明の電解めっき方法で用いるパルス電流波形を示す図である。

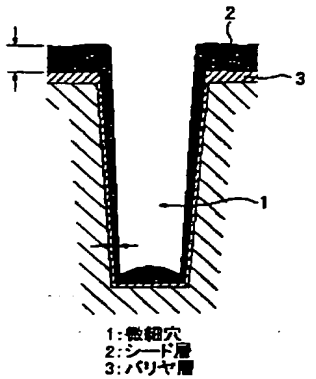
【図6】本発明の電解めっき方法で用いるダブルパルス電流波形を示す図である。

【図7】パルス電流を通电した場合の被めっき基板の微細穴における銅イオン濃度勾配を示す図で、同図(a)はON期間を、同図(b)はOFF期間をそれぞれ示す図である。

【符号の説明】

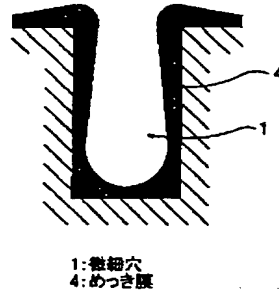
1	微細穴
2	シード層
3	バリヤ層
4	めっき膜
5	初期めっき膜
10	めっき処理槽
11	めっき処理槽本体
12	側板
13	上部ヘッダ
14	下部ヘッダ
15	陽極電極
16	被めっき基板
17	パッキン
18	電極
19	空隙
20	めっき液循環槽
21	ポンプ
22	冷却器
23	加熱器
30	めっき液循環配管
40	めっき電源

【図1】



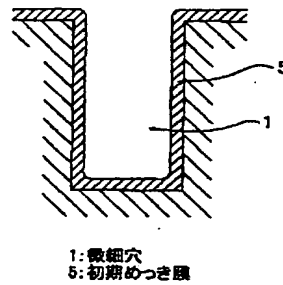
被めっき基板の微細穴に形成されたシード層の状態

【図2】



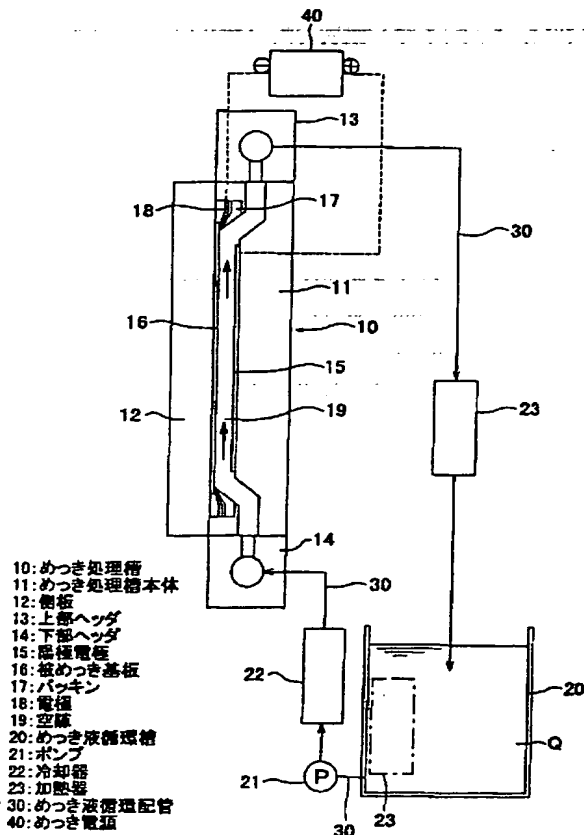
被めっき基板の微細穴に形成されたシード層上にめっき膜を形成する状態

【図4】



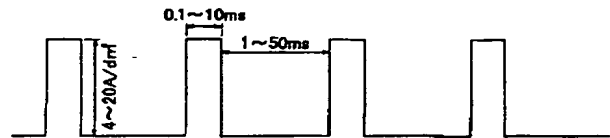
被めっき基板の微細穴に初期めっき膜を形成した状態

【図3】



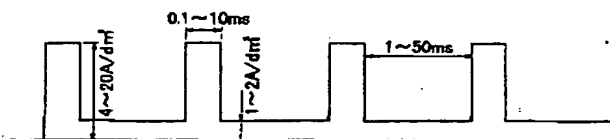
本発明に係る電解めっき装置の構成

【図5】



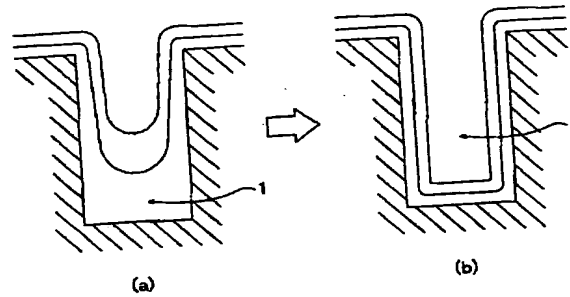
本発明の電解めっき方法で用いるパルス電流波形

【図6】



本発明の電解めっき方法で用いるダブルパルス電流波形

【図7】



パルス電流を流電した場合の被めっき基板の微細穴における銅イオン濃度勾配

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H01L 21/288

識別記号

(72) 発明者 長井 瑞樹
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

F I
H01L 21/288

メモコード (参考)
E

(72) 発明者 君塚 亮一
神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 荏原ユ
ージライト株式会社内
Fターム(参考) 4K023 AA19 BA06 CA01 DA07 DA08
4K024 AA09 AB01 BB12 CA04 CA06
CA07 CB20 CB26 GA16
4M104 BB04 DD52